

Japanese Unexamined Patent Publication No. Sho. 49-109476

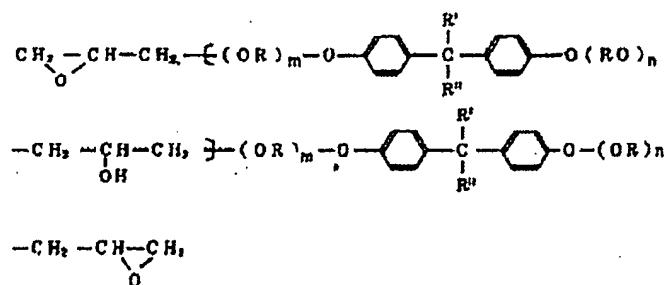
1. Title of the invention.

Process for producing substrate for flexible printed wiring

2. Scope of claim for patent

A process for producing a substrate for flexible printed wiring which comprises impregnating a resin composition prepared by mixing, as main components,

- (1) 100 parts by weight of an epoxy resin comprising 20 to 100 parts by weight of a polyether type epoxy resin represented by the formula:



(wherein R represents an alkylene group having 2 to 4 carbon atoms, R' and R'' each represent a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms, and m and n each represent 1, 2 or 3), and

0 to 80 parts by weight of an epoxy resin other than the polyether type epoxy resin,

- (2) 10 to 300 parts by weight of a mixture comprising a copolymer (B) of one or more styrenes selected from styrene and a-position and/or nucleus-substituted alkylstyrene and maleic anhydride (provided that 30 mol% or more of structural unit of the maleic anhydride monomer is contained), or a mixture of the copolymer (B) and a copolymer (C) of said styrenes and maleic acid alkyl half-ester (provided that 30 mol% or more of structural unit of the maleic acid alkyl half-ester monomer is contained) and/or a copolymer (C') in which a part of said copolymer (B) is alkyl esterified,
- (3) 0 to 60 parts by weight of a reactive diluent containing at least one epoxy group in the molecule, and
- (4) 0 to 70 parts by weight of an acrylonitrile-butadiene copolymer, into a fibrous insulating substrate material, overlapping it with a metal foil and pressing under heating to bind them.



特許公報 (B)

(特許法第38条ただし書の規定による特許出願)

正

昭和48年2月21日

特許庁長官印

1. 発明の名称

可挠性印刷配線用基板の製造方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数

4

3. 発明者

住所 横浜市戸塚区平野町1492
氏名 渡辺 荷

(姓か名)

4. 特許出願人

住所 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

名称(214) 佐々木ペーパーライト株式会社

代表取締役 岩田昌義

(姓か名)

5.添付書類の目録

(1) 願書

1通

特許法第48条第2項第1号の規定による出願登録料の納入証

48.2.21

出願登録料の納入証

(3)

1通

通

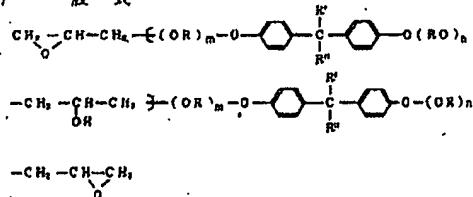
明細書 (B)

1. 発明の名称

可挠性印刷配線用基板の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(但しEは炭素原子数2~4のアルキレン基、即ち水素原子、又は炭素原子数が1~5のアルキル基、m、nは1、2又は3)で表わされるポリエーテル型エポキシ樹脂20~100重量部と、該ポリエーテル型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂0~80重量部とから成るエポキシ樹脂分100重量部。

(2) スチレン並びに、位及び/又は接液換アルキルスチレンの中から選ばれた1種又は2種以上のス

⑯ 日本国特許庁
公開特許公報

- ①特開昭 49-109476
 ④公開日 昭49.(1974)10.17
 ②特願昭 48-20247
 ③出願日 昭48.(1973)2.21
 審査請求 未請求 (全10頁)

府内整理番号 ⑤日本分類

7166 37 259D124
6650 57 59 G401

チレン類と無水マレイン酸との共重合体(I) (但し無水マレイン酸単量体の構造単位を3.0モル%以上含む)、又は該共重合体(I)と、該スチレン類とマレイン酸のアルキル半エステルとの共重合体(I') (但しマレイン酸半エステル化物単量体の構造単位を3.0モル%以上含む)及び/又は該共重合体(I')を一部アルキルエステル化した共重合体(C')との混合物1.0~3.0重量部

(3) 分子内に少なくとも1個以上のエポキシ基を含む反応性希釈剤0~60重量部

(4) アクリロニトリル-バタジエン共重合体0~70重量部を主たる成分として混合してなる樹脂組成物を、繊維質絶縁基材に含浸し、金属箔と重ね合わせて、加熱圧着することを特徴とする可挠性印刷配線用基板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、可挠性印刷配線用基板の製造方法に関するものである。その目的とする所は、強固な接着力を有し、かつ優れた可挠性と耐熱性及び耐薬品性を兼ね備えた実装上、極めて有用な印刷回路用基板を得ることにある。

近年、電子、電気工業の発展に伴い、通信機器、民生機器等の部品の実装方式の簡略化、小型化、高信頼度、高性能が要求されており、高密度かつ高性能の印刷配線板の使用が望まれている。

特に最近で、折り曲げて立体的に実装できる可撓性印刷配線板は上記の要求を満たし、従来の硬質印刷配線板では、不可能であった立体配線による配線の合理化を達成できる点で有利であり、応用分野が益々拡大されている。

可撓性印刷配線板の被覆基材としては、一般に可撓性に富んだプラスチックが用いられ、ポリエスチルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリ塩化ビニールフィルム、ポリアミドイミドフィルム、ポリイミドフィルム等が使用されている。

しかし乍ら、ポリエスチルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリ塩化ビニールフィルム等は、いずれも印刷配線板の機器への実装時に必要な半田耐熱性(260°C以上)に乏しく、又ポリアミドイミドフィルム、ポリイミドフィルムは耐熱性は優れているが、価格が非常に高価であり、汎用の装置には価格面で使用が難しい大きな欠点があ

る。

そこで本発明者等は、優れた機械的特性、電気的特性、化学的特性、及び寸法安定性を有しており、しかも耐熱性に優れ価格も安価な樹脂含浸性のある繊維質絶縁基材を用いた可撓性印刷配線板の開発を試みた。

一般に繊維質絶縁基材は上記の様な種々の特長を有しているが、これに樹脂を含浸して薄層の絶縁基板とした場合、折れ易い欠点を持っている。特に一般的の熱硬化性樹脂を含浸せしめたものは、その欠点が顕著に表われる。即ち通常のエポキシ樹脂、フェノール樹脂等を含浸して金属箔と接着させたものは、硬くて折れ易く印刷配線板として折り曲げて使用する時に立体配線の信頼性に欠ける。

又、熱可塑性樹脂を用いるに可撓性を有するが耐熱性に欠ける。それ故、優れた性能を有する繊維質絶縁材料を、可撓性印刷配線用基板に適用すれば、含浸する樹脂組成物の性能が、可撓性印刷配線板としての基本特性を満足せねばならず、それを見出すことは非常に重要であり、又極めて難

しい。

樹脂組成物の必要性能としては、繊維質絶縁基材の優れた電気性能、耐熱性等と同様の性能を有し、可撓性に富み金属箔と強固な接着性を示し、印刷配線用基板の加工時の耐熱品性等を有することである。特に、可撓性に対して耐熱性、耐薬品性は樹脂の性質として相反するものであり、これを共有する樹脂組成物を見出すことは、一般に困難とされていた。

接着法としては、従来の横層板を製造するのと形式で、樹脂組成物を繊維質絶縁基材に含浸して、金属箔と重ね合わせてプレス機を用いて0.5~3.0時間程度、加熱圧着して製造する方法が一般に用いられている。

しかし、フレキシブルの形態から考慮すると、ロールによる圧着方法を採用し、連続的に製造する事が有利であり、それが可能となれば、大巾な製造工程の短縮となり、生産性の向上、コストダウンが計れる。ロールによるラミネート方式を採用するには、非常に短時間での圧着で、即ち0.5~5.0秒程度の圧着で強固な接着性等、前記し

たプリント板として必要な諸性能を保持する樹脂組成物が必要であり、このような樹脂組成物を得ることは非常に難しい。

本発明者等は、これらを克服するために種々の樹脂組成物の検討を行い、特殊な可撓性に富んだエポキシ樹脂と、それ以外のエポキシ樹脂と反応性エポキシ希釈剤と、特殊な酸系高分子硬化剤と合成ゴムを混合した樹脂組成物を見出し、これを繊維質絶縁基材に含浸することにより、繊維質絶縁基材の優れた耐熱性、寸法安定性等の諸性能を生かし、かつ、その欠点である折れ易さを十分に補った性能を有する可撓性印刷配線用基板が得られた。しかもこの樹脂組成物は速硬化性であるため、製造方法が従来のプレス方式は勿論ロール方式の短時間圧着で連続的に製造することが可能となり、この方法により大巾な製造工数の短縮、生産性の向上となり、大巾な製造原価の低減が計れる。

樹脂組成物の主体となる特殊エポキシ樹脂と酸系高分子硬化剤は個々に使用した場合は、前記した特長を十分發揮することはできず、両者を併用

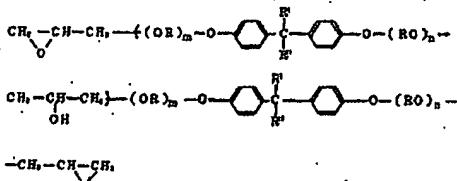
特開昭49-109476(3)

ポキシ系、ブチラール系、ゴム系ポリエスチル系、
ポリウレタン系、及びその混合物等の汎用の金属
接着剤である。

接着剤の厚みは、20±10μが好ましい。

樹脂組成物は主として、可撓性に富んだ特殊エ
ポキシ樹脂、それ以外のエポキシ樹脂、既存高分子
硬化剤、反応性エポキシ希釈剤、合成ゴムより
なる。

可撓性に富んだエポキシ樹脂として、本発明では、ビスフェノール型アルキレオキサイドにエ
ピロゲンヒドリンを反応させて得たエポキシ樹
脂で、一般式A



(但し、R¹は炭素原子数2~4のアルキレン基、
R²、R³は水素原子又は炭素原子数が1~5のア
ルキル基、n、mは1、2又は3)を有するもの

することにより、その相溶効果で極めて接着に優
れた性能を示すものである。

樹脂質接着材、金属箔及び樹脂組成物の接着
について樹脂質接着材としては、ガラスクロス、
ガラスワット、ガラス不織布又は紙、クラフト紙、
リンターペー、ポリアミド紙、アスペスト紙、綿布、
及び、これらの混抄紙又は布等であり、これらの
基材は樹脂の含浸性がよく印刷配線用基板として
必要な優れた耐熱性、寸法安定性、機械的特性、
化学的特性、電気的特性等を有している。

金属箔としては、銅箔、アルミ箔、ニクロム箔
等であり、導電性の良好な箔である。

厚さは1.5~10.5μが好ましく、必要によ
つては配線板加工時に金、ニッケル、半田、銀等の
表面メッキを施す事もある。

配線回路の接着強度をより一層向上させるために、
絶縁基材と接着する金属箔の面を、研磨等による
機械的処理、クロム酸-硫酸混液等による化学薬
品処理を施す事もある。

又、接着剤付金属箔を用いるとより強固な接着力
が得られる。接着剤としては、フェノール系、エ

を使用する。この樹脂を本発明においては、ポリ
エーテル型エポキシ樹脂と呼ぶ。

一般に可撓性に富んだエポキシ樹脂は、硬化後、
通常のエポキシ樹脂に比べて耐熱性、耐薬品性等
に乏しい傾向にあるが、本発明で用いるポリエー
トル型エポキシ樹脂は、直鎖状のアルキレンオキ
サイド基が、分子構造の骨格に直接結合している
ので非常に可撓性に富み、しかも、構造上も非常
に安定である。

そして、特殊な酸素高分子硬化剤との併用により
硬化後は、諸薬品や外部熱に対し、劣化や分解の
傾向が少なく、エポキシ樹脂の優れた電気的性質
等を保持しつつ耐熱性、耐薬品性にも優れ、しかも
可撓性に富んだ樹脂硬化剤を有する。ポリエー
トル型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂としては、
通常のビスフェノール類とエピクロルヒドリンを
反応させて得るビスフェノール系、エポキシ樹脂、
ハロゲン化ビスフェノール類とエピクロルヒドリン
を反応させて得るハロゲン化ビスフェノール系
エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、とエピクロルヒ
ドリンとを反応させて得るノボラック系エポキシ

樹脂、等の一般に広く使用されている種々のエポ
キシ樹脂を用いることが出来る。

これらの樹脂は、その末端のエポキシ基が硬化
剤と反応して架橋することにより、優れた電気的
性質、耐熱性、接着性、耐薬品性を示すが、硬化
後の樹脂は硬く、可撓性に欠けるので本発明の樹
脂組成物への添加量は、可撓性を損わない程度で、
その優れた諸性能を生かす範囲内での混入が最も
よい。

反応性エポキシ希釈剤としては、脂肪族アルコ
ールのグリシンジルエーテル、フェノール類のグリ
シジルエーテル、アルキレングリコールのグリシ
ジルエーテル、フェノキシアルキルアルコールの
グリシジルエーテル、飽和又は、不飽和脂肪族の
グリシジルエステル、及び脂肪族又は芳香族オレ
フィンのエポキサイド等の分子内に少なくとも、
1個のエポキシ基を有する低分子エポキシ化合物
であり、例えば、ブチルグリシンジルエーテル、ア
リルグリシンジルエーテル、ヘキサンジオールジグ
リシンジルエーテル、フェニルグリシンジルエーテル、
クレジルグリシンジルエーテル、ナタングオールグ

リジルエーテル、アクリル酸もしくはノタアクリル酸のゲリシジルエステル等である。

ポリエーテル系エポキシ樹脂と以下に示す酸系高分子硬化剤とを併用した樹脂組成物は、可撓性に富んでいるが、このエポキシ樹脂のモノマーに近い構造系を有するエポキシ希釈剤を添加することにより、更に可撓性に富み、又接着強度も向上するので、樹脂組成物に添加する方が好ましい。

但し、割合としては、エポキシ樹脂及び硬化剤と反応し得る範囲で用いないと、未反応の希釈剤が残り、耐熱性、耐薬品性等を低下させるので使用量は限定される。

酸系高分子硬化剤として用いるのは、ステレン並びに、位及びノ又は核置換アルキルステレンの中から選ばれた1種又は2種以上のステレン類と無水マレイン酸との共重合体で無水マレイン酸単體の構造単位を30モル%以上含むもの（本発明においてはこれを共重合体Aと呼ぶ）、又は核共重合体Bと、該ステレン類とマレイン酸のアルキル半エステルとの共重合体でマレイン酸半エステル化物単體の構造単位を30モル%以上含む

特開 昭49-109476(4)

もの（本発明においてはこれを共重合体Cと呼ぶ）及びノ又は該共重合体Cを一部アルキルエステル化した共重合体（本発明においてはこれを共重合体C'）との混合物であり、假約すれば、上記のステレン類と無水マレイン酸との共重合体仍単独、又は共重合体Cと、ステレン類-マレイン酸部分エステル型共重合体C及びC'の中から選ばれた1種以上の共重合体との併用の形で使用される。

共重合体C及びC'は、最終的に上記のステレン類とマレイン酸部分エステルとの共重合体構造を有するものであって、マレイン酸部分エステルは共重合の段階で、半エステル化物を使用するか或いは無水マレイン酸を共重合させた共重合体Cに高分子のエステル化反応を行なうかのいずれかにより導入されるものである。

共重合体Aにおけるステレン類と無水マレイン酸、及び共重合体C、C'におけるステレン類とマレイン酸部分エステルの比率は無水マレイン酸もしくはマレイン酸部分エステルの単體の構造単位を30モル%以上含まれるものであるが好まし

くは50～80モル%のものである。

（以下、本発明においては、共重合体Aに属するものをステレン-無水マレイン酸系共重合体、共重合体C、C'に属するものをステレン-マレイン酸エチル系共重合体と総称する）

核置換アルキルステレンの例としては、メチルステレン、ジメチルステレン、エチルステレン、P-tert-ブチルステレン、P-ヘキシルステレン、P-オクチルステレン、2、4、5-トリイソプロピルステレン等、位置換ステレンの例としては、2-メチルステレン、位及び核置換ステレンの例としては、P-メチル-2-メチルステレン、P-イソプロピル-2-メチルステレン、2、3-もしくは3、4ジメチル-2-メチルステレン等があるが、置換アルキル基の炭素原子数が1～4個のものが好ましい。

マレイン酸のアルキル半エステルもしくは、アルキル部分エステルのアルキル基としてはエチル、ローブロピル、イソブロピル、ローブテル、イソブテル、tert-ブテル、n-ペンテル、ローヘキシル、tert-アミル、ローヘプテ

ルー、ローオクチル、2-エチル-1-ヘキシル、n-ノニル、ローデシル等々炭素原子数が1～20個のものを用い得るが、炭素原子数1～10個のものが好ましい。

ステレンもしくはアルキル置換ステレンは、1種もしくは2種以上を用いることができ、共重合体中の無水マレイン酸もしくはマレイン酸部分エステルの構造単位が30モル%以上含まれる範囲内で自由に共重合比率を選ぶことができる。

これらのステレン-無水マレイン酸系共重合体及びステレン-マレイン酸エチル系共重合体の数平均分子量は1000～60000程度のものを用いるが2000～30000のものが好ましい。

これらの共重合体は、一般のエポキシ樹脂用硬化剤に比べて、高分子の硬化剤であることが特徴であり、これがポリエーテル型エポキシ樹脂との併用により、本発明を実現される因となった。

一般に硬化剤は、ポリエーテル型エポキシ樹脂、それ以外のエポキシ樹脂及び反応性エポキシ希釈剤のエポキシ基に反応し得る物質であるので、硬

化剤の選択は樹脂全体の性能に大きな影響を及ぼす。

樹脂組成物が、硬化後も可撓性に富むには、架橋密度が低くなければならない。一般的の硬化剤を用いて架橋密度を低くすると、分子内に未硬化物が残り、そのために分子間の結合が弱くなり、薬品や溶剤等に優かされ易い。

又、完全硬化迄反応させると、架橋密度が高くなり可撓性を低下させる。

本発明においては、硬化剤としてステレンー無水マレイン酸系共重合体、又はステレンー無水マレイン酸系共重合体とステレンーマレイン酸エステル系共重合体との混合物を用いるが、これらの物質は高分子化合物であるので、完全硬化後も架橋密度が低い。

それ故、硬化物は可撓性に優れ、しかも安定な高分子物質があるので薬品や熱に對しても優れており、ポリエーテル型エポキシ樹脂の可撓性を十分保持し、しかも両物質の併用により、その相乗効果で耐熱性、耐薬品性、接着性に優れた樹脂組成物となる。

る高ニトリル共重合体である。

特にアクリロニトリル分の多い共重合体を用いることによりCN-基が増えて極性が強くなり、強固な接着性を与える、可撓性を増大せしめる。

更にこの共重合体は、ブタジエン分が少ないため、合成ゴムの欠点である電気性能耐熱性等を低下させることが多い。

それ故、より強固な接着性、及び可撓性を得るために、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体を混入するのが好ましいが、余り多すぎると電気性能、耐熱性等を低下させて使用量は限定される。

これらの成分に加えて、ポリウレタン、天然ゴム、ポリサルファイド、ポリアミド、ポリエチル等の可撓性試験剤及び耐熱剤、充填剤、着色剤等の少額を添加してもよく、これらを添加することにより、プリント配線板として、特殊な用途への適用が計れる。

以上、記述した各成分の配合割合は、ポリエーテル型エポキシ樹脂2.0~10.0重量部、それ以外のエポキシ樹脂0~8.0重量部の範囲で合計が

これらの共重合体の中で、共重合体(B)は、無水マレイン酸を含有しているので、非常に反応性に富んでおり、この硬化剤を使用した樹脂組成物は、硬化時間が大巾に短縮され速硬化性となる。

これに共重合体(C)及び/又は(C')を併用すると、硬化時間は長くなり、その混入量により適切な硬化時間に調整することができる。

このように、樹脂組成物の硬化時間が短くなるとにより、印刷配線用基板を製造する際、一般のプレス方式での加熱圧着時間が短縮され、サイクルアーピングすることは勿論、ロール方式による短時間圧着にも適用することができ、連続的に基板を製造することができる。

なお、硬化反応を更に促進するために、トリスジメチルアミノメチルフェノール等の3級アミンを少量添加することも好ましい。又、通常のエポキシ樹脂硬化剤を可撓性を損わない範囲で多少併用することも可能である。

合成ゴムとしては、アクリロトリル-ブタジエン共重合体であり、アクリロニトリル/ブタジエンの割合が25~50/50~75重量部から成

100重量部になるようにして、反応性エポキシ希釈剤を0~60重量部、共重合体(B)、又は共重合体(C)と、共重合体(D)及び/又は共重合体(C')と、の混合物10~300重量部、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体を0~70重量部、は混合したもの、好ましくはポリエーテル型エポキシ樹脂4.0~10.0重量部、それ以外のエポキシ樹脂0~6.0重量部の範囲で合計が100重量部に成るようにして、反応性エポキシ希釈剤5~40重量部、共重合体(D)、又は共重合体(C)と、共重合体(D)及び/又は共重合体(C')との混合物3.0~20.0重量部、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体5~50重量部混合した樹脂組成物が良い。

なお、共重合体(D)を単独で用いる以外に、共重合体(D)と、共重合体(C)及び/又は(C')とを混合して用いる場合の混合割合は、共重合体(D)及び/又は(C')に共重合体(D)を1.0重量部以上混合したもの、好ましくは、3.0重量部以上混入したものが良い。この範囲内で混合した樹脂組成物を、繊維質絶縁基材に含浸して、ロール方式又はプレス方式で金箔と接着したものは、可撓性に言ひ、しかも強固

な接着力、耐薬品性、耐熱性を有し、かつ機械的特性、電気的特性、寸法安定性等の必要特性について、バランスのとれた優れた性能を有する。

又、速硬化性にも富んでるので、印刷配線用基板を製造する際に、プレス方式による製造時間の短縮は勿論、ロール方式により従来的に製造することができ、大巾な生産性の向上、製造原価の低減化が計れる。

樹脂組成物の配合割合が、この範囲外では、本発明の特長である優れた粘着性能を満たしたり、製造法の簡略化を計ることは難しい。ポリエーテル型エポキシ樹脂と、それ以外のエポキシ樹脂の混合割合で、合計が100重量部に成す場合、ポリエーテル型エポキシ樹脂が、20重量部以下の場合は、即ち通常のエポキシ樹脂が多いと硬化後の架橋密度が高くなり、樹脂組成物が固くなるので可操作性を低下させる。

反応性エポキシ希釈剤を、エポキシ樹脂100重量部に対し、60重量部以上混入すると、未反応希釈剤が残留したり、又分子鎖の結合が弱くなり耐熱性、耐薬品性が劣る。

柔軟性を低下させる。また、この合成ゴムは用いにくくてもよいが5重量部以上混合すると、ロール圧着法における短時間接着による接着力を高める効果がある。

本発明の樹脂組成物は、アセトン、トルエン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、もしくは、ジオキサン、及びこれらの2種以上の混合物等の一般の有機溶剤に溶ける。

印刷配線用基板を製造する方法は、溶剤で溶かされた樹脂組成物を、塗布乾燥機を用いて樹脂層を、繊維質絶縁基材に対して20~70重量%、好ましくは30~60重量%含浸させて130±40°Cで、1~30分乾燥して、溶剤を蒸発させて樹脂組成物を半固化の状態にする。

この樹脂組成物の含浸した繊維質絶縁基材の1枚、又は複数枚を全体の厚さが2.0~3.0mmの範囲内で、好ましくは50~200μの範囲内で重ね合わせて、その外側の片方又は両方に金属箔を重ね合わせて、ラミネーターのロール又はプレス機の熱板を用いて加熱、加圧次いで冷却することに

ステレン-無水マレイン酸系共重合体、又はステレン-無水マレイン酸系共重合体とステレン-マレイン酸エステル系共重合体との混合物を、エポキシ樹脂100重量部に対し、300重量部以上添加した場合、硬化後の樹脂が硬くなり可操作性に欠ける。10重量部以下の場合は、未反応のエポキシ基が残り、耐熱性、耐薬品性、接着性を低下させ、樹脂組成物の硬化時間が長くなり、ロール方式による短時間圧着方式で製造した際に、樹脂組成物の硬化度が小さく、耐薬品性、耐熱性等に劣る。

また、共重合体(A)と共重合体(B)及び/C又は(C')との混合割合で、共重合体(A)が10重量%以下、即ち共重合体(A)及び/C又は(C')が90重量%以上の場合はも樹脂組成物全体の硬化時間が長くなり、ロール方式で製造すると前記同様、諸性能を低下させる。

アクリロニトリル-バタジエン共重合体が、70重量部以上混入した場合は、耐熱性、電気性能等を低下させ、又、製造時、繊維質絶縁基材に樹脂組成物を含浸して乾燥した後、ペタツキが生じ作

より、可操作印刷配線用基板をつくることができる。圧着条件は、温度100~200°C、圧力5~200kgf、加熱時間は、ロール方式では0.5~10秒、プレス方式では15~180分の範囲で好ましくは温度120~180°C、圧力10~120kgf、加熱時間はロール方式では0.5~5秒、プレス方式では30~120分の範囲が良い。

本発明の樹脂組成物を用いることにより、非常に短かい圧着時間で、印刷配線用基板を製造することができる。

この条件の範囲で製造することにより、諸特性について極めて優れた性能を有するものが得られる。この範囲外の条件では、即ち、繊維質絶縁基材への樹脂の含浸量が少ないと、金属箔との接着性が低く、又との含浸された基材を、複数枚重ね合わせた場合に、層間剥離を生じ易くなる。

多いと散布された表面が不均一になり、製品の外観を損ね易くし、又溶剤を蒸発させる時間が長くなり、生産性を低下させる。

乾燥温度が低く時間が短かい場合は、溶剤の蒸発が不充分となり、乾燥後ペタツキが生じて異物等

が付着しやすく、樹脂の硬化度も小さくその後の圧着加熱時間も長くせねばならない。乾燥速度が高く、乾燥時間が長い場合は、樹脂組成物の硬化が過ぎすぎて次の工程で、金属箔と圧着した時に反応性が低く、接着強度を低下させる。圧着温度が低いか、プレス時間が短かい場合は、樹脂が完全硬化せず、又溶剤も残留するので耐熱性、耐薬品性等、製品の諸性能を低下させる。圧着温度が高い場合は、金属箔が酸化による劣化を生じて変色して製品の外観を損ね、又もうくなり印刷配線用基板の実寸折り曲げ時に可撓性を低下させる。圧着時間が長い場合も同様であるが、特にロール方式で時間を長くするには、圧着ロールを大きくするか、又は、圧着速度を遅くせねばならない。ロールを大きくするには、経済的に非常なコストアップになり、又速度を遅くすると生産性が低下する。

可撓性の評価は、J I S · P - 8 1 1 5 の規格に従いM I T型耐折試験機を用いる。

試験条件は、折り曲げ面の曲率半径は0.8mm、折

り曲げ角度は片側135度、両側で270度、折り曲げ速度は17.5回/分、荷重は100g/mm、試験片形状は15×110mmである。

このような条件で、金属箔をエッティング等により取除いた印刷配線用基板を、試料として折り切れる迄の回数を測定する。

例えば、通常のエポキシガラス印刷配線用硬質板の耐折性は200回以下の厚みの基板では、1~15回であり、多くとも20回で折り切れるが、本発明の可撓性を賦与したエポキシガラス基材印刷配線用基板は、200回以上あり、200回以下の厚みの基板では500~1000回又はそれ以上の折り曲げ性を有して、本発明の開発効果が現われる。

本発明により特許の樹脂組成物を、繊維質絶縁基材に適用して得られる可撓性印刷配線用基板は1mm程度の厳しい折り曲げに耐え、小型化された電子機器の狭いスペースに折り曲げて立体的に実装するための充分な可撓性を有している。

また、印刷配線用基板の加工時に於ける溶剤や、薬品等による処理に充分に耐え、しかも使用時の

寸法安定性及び耐熱性を要求される高性能の基材に組込まれる配線板として使用できる。更に配線板を実装する場合、他の配線板、部品、ワイヤー等と接続加工する際の半田付け工法が、エポキシガラス等を基板とした一般的の硬質印刷配線用基板と同様の方法である共晶ハンダの加工温度(260°C)以上で容易に接続加工できる。そして価格的にも一般的のエポキシガラス金属箔硬質基板と同程度の原材料費であるので、ポリイミド、ポリアミド1.8ミド等のフィルムベースに比べて価格面で非常に有利である。これに対し、従来の汎用可撓性印刷配線基板の代表的なものであるポリエステルベース等は、その接続加工に於いて低融点ハンダを用いたり、断熱板等の特殊な治具を用いねばならず、接続後の信頼性にも乏しい。

本発明による印刷配線用基板は、可撓性、耐熱性、繊維面及び他の諸特性を兼備しており、新しい汎用印刷配線用材料として実用上極めて価値の高いものである。

〔実施例1〕

ピスフェノール系エポキシ樹脂(シエル社製品エピコート#100-1)60重量部、ピスフェノールAとエチレンオキサイドを、酸性触媒下で、反応させて得られる2価アルコールを、エピクロルヒドリンの組合により得たポリエーテル型エポキシ樹脂40重量部、ナチュルグリシジルエーテル30重量部、無水マレイン酸を50モル%含むジメチルスチレンと無水マレイン酸の共重合体120重量部をメチルエチルケトンで混合溶解して、濃度30重量%にしたものと厚さ100μのグリシドキシプロピルトリメトキシシラン処理を施したガラスクロスに40重量%含浸する。

130°Cで5分間乾燥後、この樹脂組成物を含浸したガラスクロス1枚を、35μの銅箔とロール方式により圧着して銅張板を作った。

圧着条件は、温度150°C、圧力1.5kg、圧着時間1秒である。

この銅張板の一般性能を表1に、基板の耐折強さを表2に示す。

又、この溶剤に混合溶解された樹脂組成物を、

150°Cに加熱された熱板上に置き、溶剤が蒸発後完全硬化するまでの時間(以下ゲルタイムと呼ぶ)を測定した。

その結果を表3に示す。

【実施例2】

ビスフェノールAとプロピレンオキサイドを、酸性触媒下で反応させて、得られる2価アルゴルと、エピクロヒドリンの組合により得たポリエーテル型エポキシ樹脂100重量部、フェニルグリジルエーテル30重量部、無水マレイン酸を45モル%含むステレンと、ジメチルスチレンと無水マレイン酸の共重合体100重量部を、ジメチルエチルケトンに混合溶解して、濃度30重量%にしたものと、厚さ100μのリンター紙に約40重量%含浸する。120°Cで5分間乾燥後、この樹脂組成物を含浸したリンター紙3枚とフェノール変性アム系接着剤を約30μ付着した厚さ35μの鋼箔とをロール方式により加熱圧着して、銅張板を作った。

圧着条件は、温度170°C、圧力20kg、圧着時間2秒である。

この銅張板の一般性能を表1に、基板の耐折強さを表2に示す。

又、実施例1と同様の方法で、樹脂組成物のゲルタイムを測定した。

その結果を表3に示す。

【実施例3】

実施例1で用いたポリエーテル型エポキシ樹脂100重量部、無水マレイン酸を40モル%含むステレンと、ジメチルスチレンと無水マレイン酸の共重合体80重量部を、アセトンで混合溶解して、濃度25重量%にしたものと、厚さ80μのポリアミドペーパーに約50重量%含浸する。

120°Cで5分間乾燥後、この樹脂組成物を含浸したポリアミドペーパー2枚を50μアルミ箔と重ね合わせて、プレス機により、加熱圧着してアルミ張板を作った。

圧着条件は、温度150°C、圧力60kg、圧着時間90分である。

このアルミ張板の一般性能を表1に、基板の耐折強さを表2に示す。

又、実施例1と同様の方法で、樹脂組成物のゲル

タイムを測定した。

その結果を、表3に示す。

【実施例4】

ノボラック系エポキシ樹脂(シエル社製品エピコート#154)40重量部、実施例2で用いたポリエーテル型エポキシ樹脂60重量部、ヘキサンジオールのグリジルエーテル20重量部、無水マレイン酸を50モル%含むステレンと無水マレイン酸の共重合体40重量部、マレイン酸のイソブチル半エステル化物を55モル%含む、ジメチルスチレンとマレイン酸イソブチル半エステル化物の共重合体160重量部、アクリロニトリルを40重量%含むアクリロニトリル-ブタジエン共重合体40重量部を、トルエン50重量%とメチルエチルケトン50重量%の混合溶剤で、混合溶解して、濃度35重量%にしたものと、厚さ50μのメタクリレートクロミッククロリド処理を施したサーフェシング用ガラスマットに、約30重量%のニクロム箔に重ね合わせプレス機により、加熱

圧着してニクロム張板を作った。

圧着条件は、温度170°C、圧力100kg、加熱時間150分である。

このニクロム張板の一般性能を表1に、基板の耐折強さを表2に示す。

又、実施例1と同様の方法で、樹脂組成物のゲルタイムを測定した。

その結果を、表3に示す。

【実施例5】

実施例2で用いたポリエーテル型エポキシ樹脂100重量部、ブタンジオールのグリジルエーテル10重量部、無水マレイン酸を60モル%含むジメチルスチレンと無水マレイン酸との共重合体を、n-ヘプチルアルコールでカルボキシル基の40モル%をエステル化した共重合体50重量部、無水マレイン酸を60モル%含むジメチルスチレンと無水マレイン酸との共重合体100重量部、アクリロニトリル30重量%含むアクリロニトリル-ブタジエン共重合体20重量部をジメチルホルムアミドで混合溶解して、濃度40重量%にしたものと、厚さ50μのアミノプロピルトリ

エトキシミラン処理を施したガラスペーパーに約60重量部合併する。

150°Cで3分間乾燥後、この樹脂組成物を含浸したガラスペーパー1枚を、厚さ70μの鋼箔とロール方式により、加熱圧着して鋼強板を作った。圧着条件は、温度140°C、圧力20kg、圧着時間2秒である。

この鋼強板の一般性能を表1に、基板の耐折強さを表2に示す。

又、実施例1と同様の方法で、樹脂組成物のゲルタイムを測定した。

その結果を、表3に示す。

〔実施例6〕

実施例1で用いたポリエーテル型エポキシ樹脂100重量部、クレジルグリシジルエーテル4.0重量部、マレイン酸のイソプロピル半エステル化物5.0モル%含んだ、 α -メチルステレンとマレイン酸イソプロピル半エステル化物の共重合体9.0重量部、無水マレイン酸5.0モル%含むスチレンと、 α -メチルステレンと無水マレイン酸の共重合体9.0重量部を、テトラヒドロフランで混合溶解

・特開昭49-109476(8)
して、厚さ50μのアミノプロピルトリエトキシミラン処理を施したガラスクロスに、約50重量部合併する。

150°Cで5分間乾燥後、この樹脂組成物を含浸したガラスクロス1枚を、厚さ30μのアルミ箔とロール方式により、加熱圧着してアルミ強板を作った。圧着条件は、温度170°C、圧力10kg、圧着時間0.5秒である。このアルミ版の一般性能を表1に、基板の耐折強さを表2に示す。

又、実施例1と同様の方法で、樹脂組成物のゲルタイムを測定した。

その結果を表3に示す。

〔比較例1〕

ビスフェノール系エポキシ樹脂(シエル社製エピコート1001)100重量部、メンタングアミン12重量部の2元成分を、メチルエチルケトンで混合溶解して、濃度30重量%にしたものと、厚さ約100μのグリシドキシプロピルトリメトキシミラン処理を施したガラスクロスに約40重量部合併する。

150°Cで10分間乾燥後、この樹脂組成物を含

浸したガラスクロス1枚を、35μの鋼箔に重ね合わせて、プレス機により加熱圧着して、鋼強板を作った。圧着条件は、温度170°C、圧力80kg、加熱時間180分である。この鋼強板の一般性能を表1に、基板の耐折強さを表2に示す。又実施例1と同様の方法で、樹脂組成物のゲルタイムを測定した。その結果を表3に示す。

〔比較例2~4〕

比較例1で用いた通常のエポキシ樹脂と、硬化剤の組成物を実施例2~3及び4で用いたリンター紙、ポリアミドペーパー、ガラスマットにそれぞれ比較例1と同様な方法で合併させたのち、実施例2~3及び4と同一構成の金属張り板を得た。これらの金属張り板の性能は、接着強度、耐薬品性、半田耐熱性、電気的特性は実施例と同等であったが、基板耐折強さ、ゲルタイムに困難な点が認められた。

その結果を表2~3に示す。

なお、測定方法は実施例1と同様である。

表	項目	被 試 物	規格	基板及び被試物	実験結果				比較例1
					実験結果1	実験結果2	実験結果3	実験結果4	
被 試 物 (A)	JIS C-6461	D-2/100	A	1.1×10 ² 6×10 ²	5×10 ² 3×10 ²	3×10 ² 4×10 ²	7×10 ² 5×10 ²	6×10 ² 3×10 ²	5.0×10 ² 3.0×10 ²
被 試 物 (B)	JIS C-6461	C-96/40/60	A	7×10 ² 4×10 ²	9×10 ² 5×10 ²	7×10 ² 1.0×10 ²	2×10 ² 9×10 ²	8×10 ² 5×10 ²	5.0×10 ² 1.0×10 ²
被 試 物 (C-6461)	JIS C-6461	C-96/40/60	A	1.1×10 ² 7×10 ²	9×10 ² 5×10 ²	2×10 ² 6×10 ²	3×10 ² 1.0×10 ²	3.0×10 ² 1.0×10 ²	5.0×10 ² 3.0×10 ²
被 試 物 (C-6461)	JIS C-6461	(150度万能引張)	A	2.1	2.5	1.6	2.6	2.3	2.0
被 試 物	JIS C-6461	トヨタレックス-7セッタ ガラス繊維強化材							*
半田耐熱性	JIS C-6461	半田耐熱性 260°C 20時間							*

基板	基板折り曲げ回数
実施例 1	1000
" 2	850
" 3	700
" 4	300
" 5	1200
" 6	1800
比較例 1	12
" 2	7
" 3	3
" 4	1

注、JIS・P-8115に準じる。

荷重 100g/cm²

基板	ゲルタイム(秒)
実施例 1	18
" 2	10
" 3	15
" 4	62
" 5	35
" 6	20
比較例 1	800
" 2	800
" 3	800
" 4	800

表3より、一般のエポキシ樹脂組成物（比較例1～4）に比べ、本発明の樹脂組成物（実施例1～6）のゲルタイムは、非常に短くなり、金属強化板の製造方法が、一般のプレス式は勿論、ロール方式による短時間圧着で、連続的に製造することが可能となった。

それに加え、表2より一般の印刷配線用基板（比

較例1～4）は、耐折性が1～12回であるのに對し、本発明の印刷配線用基板（実施例1～6）は、300～1800回であり、非常に良好な可撓性を示しており、印刷配線板として実装時に立体配線等折り曲げて使用する用途へも適用が計れる。

又、表1より接着性、半田耐熱性、耐薬品性、一般電気性能等も、一般硬質基板と同等で印刷配線用材料として、優れた性能を示している。

以上の様に、本発明で得た印刷配線用基板は、繊維質絶縁素材の優れた性能を維持しつつ、かつ、可撓性、生産性に富みその効果は極めて顯著であることが判る。

6. 前記以外の発明者又は特許出願人

(1) 発明者

住所 横浜市戸塚区和泉町 3145

氏名 山岡 董範

(2) 特許出願人

住所

特許出願人 住友ペークライト株式会社

昭 51 10. 2 発行

特許法第17条の2による補正の掲載

昭和48年特許願第 202 R7 号(特開昭
49-109476号 昭和49年10月17日)

発行公報特許公報 49-10955 号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

手 続 補 正 書

昭和50年10月23日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和48年特許願第 20247 号

2. 発明の名称

奇鏡性印刷記録用基板の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

名 称(214)住友ペークライド株式会社

代表取締役 木下 勝

4. 補正の対象

該書及び明細書(特許請求の範囲の欄及び発明
の詳細な説明の欄)

5. 補正の内容

別紙の通り

(出願時 詳明の数はまとめて記載していたが、
実用新案登録の際はあらかじめ、複数の
特許法36条によると出願に附す。)



特 許 願 (B)

昭和48年2月21日

特許庁長官殿

1. 発明の名称

奇鏡性印刷記録用基板の製造方法

2. 発明者

住 所 横浜市戸塚区平戸町1492

氏 名 渡辺 劍 (種別:名)

3. 特許出願人

住 所 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

名 称(214)住友ペークライド株式会社

代表取締役 野口 保

(種別:名)

4.添付書類の目録

(1) 願 希 副本 1通

(2) 明 細 書 1通

(3) 通

6. 前記以外の発明者又は特許出願人

(1) 発明者

住 所 横浜市戸塚区和泉町3145

氏 名 山岡 重徳

住 所

氏 名

住 所

氏 名

住 所

氏 名

住 所

氏 名

住 所

氏 名

住 所

氏 名

住 所

氏 名

(2) 特許出願人

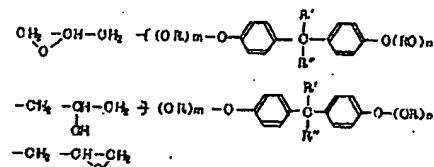
住 所

明細書の補正

(昭和48年特許第20247号)

「特許請求の範囲の欄」を次の通りに補正する。

(1) 一般式



(2) ステレン並びに α 位及び / 又は接置換アルキルステレンの中から選ばれた 1 種又は 2 種以上のステレン類と無水マレイン酸との共重合体 (但し 無水マレイン酸単量体の構造単位を 30 モル % 以上含む) 及び / 又は該共重合体の一部アルキルエステル化した共重合体 (C') との混合物 10 ~ 30 重量部

5 第 9 頁第 17 行目

「ビスフェノール系、エポキシ樹脂」を「ビスフェノール系エポキシ樹脂」に補正する。

6 第 9 頁下から 2 行目

「ノボラック樹脂」とを「ノボラック樹脂と」に補正する。

7 第 10 頁第 2 行目

「出来る」を「出来る。」に補正する。

8 第 10 頁第 16 行目

「少なくとも、」を「少なくとも」に補正する。

9 第 11 頁第 6 行目

「モノマー」を「モノマー」に補正する。

10 第 16 頁第 8 行目

「短くなると」を「短くなると」に補正する。

11 第 16 頁第 11 行目

「アープ」を「アップ」に補正する。

12 第 16 頁下から 3 行目

「アクリロトリル」を「アクリロニトリル」に補正する。

13 第 17 頁第 6 行目

「電気性能耐熱性」を「電気性能、耐熱性」に

上含む)、又は該共重合体 (1) と、該ステレン類とマレイン酸のアルキル半エステルとの共重合体 (1) (但しマレイン酸半エステル化物単量体の構造単位を 30 モル % 以上含む) 及び / 又は該共重合体 (1) を一部アルキルエステル化した共重合体 (C') との混合物 10 ~ 30 重量部

(3) 分子内に少なくとも 1 個以上のエポキシ基を含む反応性希釈剤 0 ~ 60 重量部

(4) アクリロニトリル-ブタジエン共重合体 0 ~ 70 重量部

を主たる成分として混合してなる樹脂組成物を、繊維質絶縁材に含浸し、金属箔と重ね合わせて、加熱圧着することを特徴とする可挠性印刷配線用基板の製造方法。」

2 第 9 頁第 11 行目

「の形式で」を「同様の形式で」に補正する。

3 第 8 頁第 11 行目

「ビハロゲンヒドリン」を「ビハロゲノヒドリン」に補正する。

4 第 9 頁第 10 行目

「酸素」を「酸系」に補正する。

補正する。

14 第 18 頁第 5 行目

「は混合」を「を混合」に補正する。

15 第 18 頁下から 2 行目乃至最終行

「金箔」を「金屬箔」に補正する。

16 第 22 頁第 1 行目

「可挠」を「可撓性」に補正する。

17 第 22 頁第 4 行目

「範囲で好む」を「範囲で、好む」に補正する。1字訂正

18 第 24 頁第 8 行目

「耐折性」を「耐折強さ」に補正する。

19 第 26 頁第 5 行目

「2 酯アルコールを、」を「2 酯アルコールと」に補正する。

20 第 29 頁第 12 行目

「アクリロニトル」を「アクリロニトリル」に補正する。

21 第 29 頁第 13 行目

「アクリロニトル」を「アクリロニトリル」に補正する。

22 第 31 頁第 1 行目

昭 51 10. 2 発行

「エトキシミラン」を「エトキシシラン」に補正する。

23 第3 2 頁第2 行目

「ミラン処理」を「シラン処理」に補正する。

24 第3 2 頁下から3 行目

「メトキシミラン」を「メトキシシラン」に補正する。

25 第3 3 頁第7 行目

「操作」を「規定」に補正する。

26 第3 3 頁第10 行目及び第13 行目

「実施例2・3」を「実施例2、3」に補正する。

27 第3 3 頁第18 行目

「表2・3」を「表2、3」に補正する。

28 第3 6 頁下から4 行目

「プレス式」を「プレス方式」に補正する。

29 第3 7 頁第1 行目

「耐折性」を「耐折強さ」に補正する。

以 上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.